

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

10/510146
PCT/SE 03/00380

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

REC'D 04 JUN 2003

WIPO

PCT

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Sandvik AB, Sandviken SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0201043-7
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-04-05
Date of filing

Stockholm, 2003-05-21

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Lina Oljeqvist
Lina Oljeqvist

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement av molybden-silicidtyp jämte ett värmeelement.

5 Föreliggande uppfinning hänför sig till ett förfarande för tillverkning av ett värmeelement av molybdensilicidtyp jämte ett värmeelement.

I de svenska patenten nr 0003512-1 och 0004329-9 beskrives elektriska motståndselement av molybdensilicidtyp. Enligt
10 patentet 0003512-1 innehåller värmeelementets motståndsmaterial $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där detta material bringas innehålla aluminium i tillräcklig grad för att pestbildning väsentligen förhindras.

15 Det har nämligen visat sig att när ett sådant material opereras vid ett temperaturintervall av 400 -600 °C bildas ingen eller endast mycket liten mängd pest. Pest bildas genom att MoSi_2 och O_2 bildar MoO_3 .

20 Att pestbildningen kraftigt minskar eller försvinner beror på att Al_2O_3 bildas på elementets yta.

Enligt en föredragen utföringsform bringas x ligga i intervallet 0.2 - 0.6.

25 Det andra patentet nr 0004329-9 avser ett förfarande för att öka livslängden för värmeelement väsentligen bestående av molybdendisilicid samt legeringar av detta grundmaterial, där elementet opererar vid en hög temperatur.

30 Enligt patentet bringas värmeelementet att innehålla aluminium i tillräcklig grad för att ett stabilt, långsamt växande

skikt av aluminiumoxid ska upprätthållas på värmeelementets yta.

Enligt ett föredraget utförande bringas värmeelementets material innehålla $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där x ligger i intervallet 0.2 - 0.6.

Ett material av molybdensilicidtyp med aluminium har visat sig uppvisa förbättrade korrosionsegenskaper både vid låg och hög temperatur.

Vid tillverkning av dylika material blandas ofta MoSi_2 pulver med oxidiska råmaterial såsom aluminosilikater. När råmaterialet bentonitlera används erhålls en relativt låg smältpunkt som bidrar till s.k. smältfassintring resulterande i tät material innehållande MoSi_2 samt en andel om 15 - 20 vol% aluminiumsilikat.

Bentonitlera har olika sammansättningar. Vissa bentoniter innehåller 60 vikts% SiO_2 och vissa innehåller drygt 70 vikts% SiO_2 . Innehållet av Al_2O_3 varierar men ligger normalt mellan 13 - 20 vikts%. Smältpunkten varierar mellan omkring 1200 - 1400 °C.

Bentonitlera innehållande huvudsakligen SiO_2 kan användas vid tillverkning av värmeelement innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$. Vid sintring med en Al - legerad silicid sker härvid en kemisk utbytesreaktion där syrets högre affinitet till Al än till Si leder till att Si lämnar aluminiumsilikatet och går till siliciden orskat av att Al lämnar siliciden och suggs upp av oxidfasen. Denna utbytesreaktion bidrar även till en förbättrad sintringsbarhet hos kompositmaterialet. Det slutliga

materialet innehåller väsentligen en Al - utarmad $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$, där oxidfasen i allt väsentligt innehåller Al_2O_3 .

5 Det normala tillverkningsförfarandet är att molybden, kisel och aluminium i pulverform blandas och antändes, normalt under skyddsgasatmosfär. Detta ger en kaka av materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$, där y är större än x på grund av nämnda utby-
tesreaktion. Reaktionen är exotermisk. Därefter krossas kakan och finnales till en partikelstorlek av normalt 1 - 20 mikro-
10 meter. Detta pulver blandas med bentonitlera så att ett våt-keramiskt material bildas. Materialet extruderas och torkas till en stång med det blivande elementets diameter. Därefter sintras materialet vid en temperatur överstigande ingående komponenters smälttemperatur.

15

Det föreligger dock ett problem med element av föreliggande slag. Detta problem är att den oxid som bildas på elementets yta, nämligen Al_2O_3 , ibland skalar, dvs lossnar från element-
ytan, vid cyklisk drift.

20

En skalande oxid ger ett sämre skydd mot fortsatt oxidation av aluminium som snabbare utarmas ur elementets ytskikt. En skalade oxid kan dessutom förorena den ugn i vilket elementet är monterat med risk för att prestanda och utssende hos vär-
25 mebehandlade produkter i ugnar med dylika element kraftigt försämrats. Detta begränsar således användandet av dylika element i värmningsprocesser.

30

Föreliggande uppfinning löser detta problem.

Föreliggande uppfinning hänför sig således till ett Förfaran-
de för tillverkning av ett värmelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,

och utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$) blandas med bentonitlera, på i och för sig känt sätt, där bentonitleran bringas innehålla förre-
 5 ningsämnen, med vilka molybdensilicid inte kan legeras och med vilka molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles, med en halt tillsammans understigande 2000 ppm.

10 Vidare hänför sig uppfinningen till ett värmeelement av det slag och med de huvudsakliga särdrag som anges i patentkravet 7.

Nedan beskrives uppfinningen närmare.

15

Föreliggande tillverkningsförfarande av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial sker principiellt på det sätt som ovan beskrivits. Härvid framställs ett pulver väsentligen inne-
 20 hållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$ vilket blandas med bentonitlera som innehåller Al_2O_3 .

Enligt uppfinningen bringas bentonitleran innehålla förre-
 25 ningsämnen, med vilka molybdensilicid inte kan legeras så att kristallgittrets symmetri bibehålles, med en halt tillsammans understigande 2000 ppm. Framställning av bentonitlera med nämnda låga föroreningshalter kan ske genom att bentonitleran renas med kända kemiska reningsprocesser.

30 Det är till skillnad häremot möjligt att delvis substituera molybden med Rh eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ utan att kristallgittrets symmetri förändras.

Enligt en föredragen utföringsform bringas halten av föroreningsämnen Mg, Ca, Fe, Na och K tillsammans understiga 2000 ppm.

- 5 Enligt ytterligare en föredragen utföringsform bringas halten av nämnda föroreningar understiga 1000 ppm.

Det har överraskande visat sig att vid dylika låga föroreningshalter erhålls en oxid som inte skalar efter cyklisk drift mellan rumstemperatur och hög temperatur, exempelvis 10 1500 °C.

Enligt en utföringsform bringas x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.

- 15 Enligt ytterligare ett föredraget utförande bringas x ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

Föreliggande uppfinning löser således det inledningsvis nämnda 20 da problemet och medför att föreliggande element med fördel kan användas i ugnar utan att påverka det material som behandlas i ugnen.

Föreliggande uppfinning skall inte anses begränsad till ovan 25 angivna utföringsformer utan kan varieras inom dess av bifogade patentkrav angivna ram.

Patentkrav.

1. Förfarande för tillverkning av ett värmeelement
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av
5 detta grundmaterial, k ä n n e t e c k n a t a v, att ett
material väsentligen innehållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 till-
verkas genom att en molybdenaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$)
blandas med bentonitlera, på i och för sig känt sätt, där
bentonitleran bringas innehålla föroreningsämnen, med vilka
10 molybdensilicid inte kan legeras och med vilka molybdensili-
cidens kristallgitters symmetri bibehålles, med en halt till-
sammans understigande 2000 ppm.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v,
15 att halten av föroreningsämnena Mg, Ca, Fe, Na och K tillsam-
mans bringas understiga 2000 ppm.
3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t
a v att halten av nämnda föroreningsämnen understiger 1000
20 ppm.
4. Förfarande enligt krav 1, 2 eller 3, k ä n n e -
t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet
0.4 - 0.6.
25
5. Förfarande enligt krav 1, 2 eller 3, k ä n n e -
t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet
0.45 - 0.55.
- 30 6. Förfarande enligt krav 1, 2, 3 eller 4, k ä n n e -
t e c k n a t a v, att molybden delvis substitueras av Rh
eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

7. Elektriskt motståndsvärmeelement väsentligen bestående molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, k ä n n e t e c k n a t a v, att det väsentligen består av materialen $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 , av att materialet innehåller föroreningsämnen, med vilka molybdensilicid inte kan legeras och med vilka molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålles, med en halt tillsammans understigande 2000 ppm.
8. Värmeelement enligt krav 7, k ä n n e t e c k n a t a v, att halten av föroreningsämnena Mg, Ca, Fe, Na och K tillsammans bringas understiga 2000 ppm.
9. Värmeelement enligt krav 7 eller 8, k ä n n e t e c k n a t a v att halten av nämnda föroreningsämnen understiger 1000 ppm.
10. Värmeelement enligt krav 7, 8 eller 9, k ä n n e t e c k n a t a v, att x ligger i intervallet 0.4 - 0.6.
11. Värmeelement enligt krav 7, 8 eller 9, k ä n n e t e c k n a t a v, att x bringas ligga i intervallet 0.45 - 0.55.
12. Värmeelement enligt krav 7, 8, 9, 10 eller 11, k ä n n e t e c k n a t a v, att molybden delvis substituerats av Rh eller W i materialet $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$.

Sammandrag.

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av
5 detta grundmaterial.

Uppfinningen utmärkes av, att ett material väsentligen inne-
hållande $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ och Al_2O_3 tillverkas genom att en molyb-
denaluminosilicid ($\text{Mo}(\text{Si}_{1-y}\text{Al}_y)_2$) blandas med bentonitlera, på
10 i och för sig känt sätt, där bentonitleran bringas innehålla
föroreningsämnen, med vilka molybdensilicid inte kan legeras
och med vilka molybdensilicidens kristallgitters symmetri
bibehålles, med en halt tillsammans understigande 2000 ppm.

15 Uppfinningen avser även ett värmeelement.

5
6
7
8
9
0